

Einsatz von Sekundärstoffen im Beton: technische und ökologische Anforderungen

Daniel Traber¹, Frank Jacobs², Urs Mäder¹, Urs Eggenberger¹

¹: Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, CH-3012 Bern

²: TFB, Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton, CH-5103 Wildegg

Zusammenfassung / Abstract

Mitte der neunziger Jahre wurden zahlreiche neue Verfahren zur Behandlung der Rückstände von Müllverbrennungsanlagen entwickelt, deren Produkte bezüglich Homogenität und Schadstoffgehalt einen Fortschritt darstellen. Für eine Verwertung dieser Produkte wurde aufgrund der grösse der Stoffflüsse bald das Augenmerk auf die Zement- und Betonindustrie gerichtet.

In einem ersten Teil wird auf nationale und europäische Normen eingegangen, in denen technische Anforderungen an Produkte wie Zement, Flugasche oder Zuschlag gestellt werden. Ökologische Anforderungen sind dort (noch) nicht enthalten, es bestehen jedoch zum Teil Richtlinien. Mittels einfacher Untersuchungen wurde die bautechnische Qualität von potentiellen Betonzusatzstoffen oder Sanden bestimmt. In der Regel resultierten keine wesentlichen Einflüsse auf Erstarrungsbeginn oder Raumbeständigkeit und es zeigte sich, dass die Produkte eher als inert denn als puzzolan zu bezeichnen sind.

Der Einsatz eines solchen Produktes im Vergleich zu einer unbelasteten Probe bewirkt im vorliegenden Beispiel nur einen geringfügig höheren Cu-Gehalt im Mörtel, rund eine Verdoppelung des Pb- und einen siebenfachen Anstieg des Zn-Gehalts. Bezüglich Auslaugverhalten werden in den Eluatens rund eine Grössenordnung höhere Mo- und Sb-Konzentrationen als in denjenigen des Vergleichsmörtels gefunden, bei Zn resultieren trotz erhöhtem Gehalt im Mörtel keine signifikanten Unterschiede.

1. Einführung

Vor dem Hintergrund der Bemühungen um Nachhaltigkeit und den Unsicherheiten bezüglich langfristigen Schadstofffreisetzungen aus Schlackedeponien von Müllverbrennungsanlagen (MVA) wurden Mitte der neunziger Jahre zahlreiche neue, vor allem thermische Behandlungsverfahren, für die Rückstände der Müllverbrennung entwickelt. Es zeigte sich bald, dass dadurch die Abfallbehandlung im Vergleich zu konventionellen Anlagen verteuert wird. Dieser zusätzliche Aufwand könnte im heutigen Umfeld durch die besseren Eigenschaften der hergestellten Produkte und dadurch mit geringeren, kostengünstigeren Anforderungen an Deponien sowie grösserer Entsorgungssicherheit nur teilweise gerechtfertigt werden. Durch den Ersatz von Produkten wie Sand oder Zement kann dies jedoch sowohl ökologisch [1] wie auch ökonomisch sinnvoll sein, da dadurch Ressourcen geschont und Emissionen, die bei deren Herstellung entstehen würden, vermieden werden.

In der Schweiz wurden 1999 2.58 Mio. t Abfall (d. h. 90 % der brennbaren Abfälle) in MVA verbrannt. Als Produkte entstanden dabei 520'000 t Schlacke und 60'000 t Flugasche [2]. Aufgrund dieser Stoffflüsse wurden Entsorgungs- oder Verwertungswege gesucht, die solche grossen Mengen aufnehmen können. Hier wurde bald das Augenmerk auf die Zement- und Betonindustrie gerichtet, die mehr als 3 Mio. t Zement bzw. etwa 30 Mio. t Beton pro Jahr erzeugt. Die Qualität der Produkte konventioneller Müllverbrennungsanlagen erlaubt bestenfalls einen beschränkten Einsatz als Sandersatz im Strassenbau. Die neuen Verfahren stellen demgegenüber einen grossen Fortschritt dar: dank Prozesstemperaturen von typischerweise bis zu rund 1400 °C und relativ langen Verweilzeiten entstehen weitgehend homogene Gläser, die auch den Forderungen der Industrie nach einem homogenen Produkt nahe kommen. Die Perspektive beispielsweise die puzzolanen Eigenschaften dieser Produkte nutzen zu können, führte denn auch zur Beteiligung namhafter Zementhersteller an der Entwicklung dieser Verfahren.

Damit solche Produkte vom Markt akzeptiert werden, müssen geltende Vorschriften und Normen eingehalten werden. Zusätzlich sind die Einflüsse dieser Produkte auf die bautechnischen und ökologischen Eigenschaften der Baustoffe zu kennen. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Schwerpunktprojekts Umwelt (SPPU) / IP-Abfall (www.IP-WASTE.unibe.ch) des Schweizerischen Nationalfonds in Zusammenarbeit zwischen der TFB (Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton) in Wildegg und dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern.

2. Technische und ökologische Anforderungen

Der Einsatz von Zement, Mörtel und Beton findet überwiegend in von Normen geregelten Bereichen statt. Normen sind gemäss dem schweizerischen Bundesgesetz über die technischen Handelshemmnisse nicht rechtsverbindlich. Jedoch können diese rechtsverbindlich werden, wenn in einem Gesetz oder in Verträgen einzuhaltende Normen

bezeichnet werden. Zudem stellen Normen den Stand des Wissens dar, der im Minimum zu berücksichtigen ist, um bei Schadensfällen die Chance zu besitzen, aus Haftungsfragen entlassen zu werden. Bestehen für Produkte weder nationale (z.B. SIA, VSS, DIN, ÖNORM) noch europäische (CEN) Normen, besteht die Möglichkeit einer technischen Zulassung; dies jedoch zukünftig nur noch auf europäischer Ebene. Aufgrund vorgenannter Sachverhalte sind die Normen zu betrachten, wenn neue Produkte z.B. im Betonbau eingesetzt werden sollen.

*Tabelle 1: In Normen geregelte Anwendungsbereiche von Beton und ausgewählten mineralischen Bindemitteln; *Norm gilt noch nicht in der Schweiz; **BZS = (Beton-) Zusatzstoff*

Anwendungsbereich	Norm	Anforderungen an Bindemittel, Zuschlag
Betonbauten	SIA 162	Zement: SIA 215.002, Zuschlag: SIA 162
	EN 206*	Zement: EN 197-1 (SIA 215.002) Zuschlag: prEN 12'620, prEN 13'055 und nicht normierte BZS**: EN 450* (Flugasche), Entwurf EN 13'263* (Silikastaub)
Recyclingbeton	SIA 162/4 EN 206*	Zement: SIA 215.002, Zuschlag: SIA 162/4 Anforderungen siehe oben
Betonbeläge	SN 640'461	Zement: Portlandzement gemäss SIA 215.002 Zuschlag: SN 670'710, SIA 162, SIA 162/1 BZS **: keine Anforderungen
Fugenlose Industriebodenbeläge und Zementüberzüge	SIA 252	Keine Anforderungen
schwimmende Unterlagsböden	SIA V 251/1+2	Zement: SIA 215.002 und andere deren Eignung nachgewiesen wurde Zuschlag: keine Anforderungen
Mauerwerk Naturstein-Mauerwerk	SIA V 177 SIA V 178	Keine Anforderungen Bindemittel: Zement gemäss SIA 215.002 und andere geeignete
Stabilisierungen	prENV* 13282	Bindemittel: bestehend aus Hauptbestandteilen gemäss EN 197-1 (Zementnorm), ENV 459-1 (Kalk), ungelöschte kalkreiche Flugasche
Injektionen	prEN* 288'006	Keine Anforderungen

Für die zu glasigen Produkten thermisch aufbereiteten MVA-Aschen und –Schlacken kommt aufgrund der Korngrösse grundsätzlich ein Einsatz im Beton als Zement, als inerter, puzzolaner oder latent hydraulischer Betonzusatzstoff oder als Sand in Betracht. Nachfolgend wird auf schweizerische und teilweise CEN-Produktnormen eingegangen, in denen die Verwendung von Zement, Betonzusatzstoff oder Sand im Bereich der zementgebundenen Werkstoffe geregelt ist. In Tabelle 1 ist ersichtlich, dass im Bereich der Betonbauten die SIA 162 bzw. zukünftig die EN 206 gilt, die beide auf weitergehende Normen für u.a. Zemente und Zuschläge verweisen. Für andere Anwendungsbereiche wie beispielsweise Betonbeläge bestehen weitere Normen: Dort wird einerseits weniger auf weitere Normen verwiesen,

sondern es ist "die Eignung nachzuweisen", andererseits werden in diesen Anwendungsbereichen sehr viel geringere Mengen umgesetzt, als im Bereich Betonbauten. Da Einsatzgebiete gesucht werden, die mehrere 100'000 Tonnen aufnehmen können sollen, kommt somit nur der Bereich Betonbauten in Betracht. In diesem Bereich bestehen die umfangreichsten Anforderungen an Zement (SIA 215.002 = EN 197-1), wo jedoch der Einsatz von beispielsweise thermisch aufbereiteten MVA-Aschen und –Schlacken als Zumahlstoff nicht zulässig ist. Bei Betonzusatzstoffen bestehen Normen für Flugasche (EN 450) und Silikastaub (Entwurf EN 13'263). Für andere Betonzusatzstoffe müssten entweder nationale Normen vorliegen oder eine europäische technische Zulassung beantragt werden [3].

In allen vorliegenden Normen im Bereich zementgebundener Werkstoffe werden technische Anforderungen an die Produkte wie Zement, Flugasche oder Zuschlag gestellt. Ökologische Anforderungen sind dort noch nicht enthalten. Dies wird sich bei den CEN-Produktnormen zukünftig ändern. Jedoch bestehen bereits Richtlinien oder ähnliches (z.B. BUWAL) (Tabelle 2) in der Schweiz und auch öffentlich oder behördenintern in anderen Ländern.

Tabelle 2: ^aRichtwerte für Stoffbelastungen in ppm (g/t) gemäss BUWAL für die Herstellung von Zementen CEM I, ^bprovisorische Richtwerte für Flugaschen und Hüttensande (BUWAL) und zum Vergleich von unverschmutzten (U) und tolerierbaren (T) Aushub (BUWAL); aus SIA (1998)

	Abfallbren- n-stoffe ^a	Rohmehl- ersatz ^a	Zumahl- stoffe ^a	Klinker ^a	Zement CEM I ^a	Flugasche, Hüttensand ^b geeignet bedingt geeignet		Richtwerte Aushub	
								U	T
As	15	20	30	40		30	80	15	40
Be	5	3	3	5					
Cd	5	0.8	1	1.5	1.5	1	2	0.5	5
Co	20	30	100	50					
Cr	100	100	200	150		200	500	50	200
Cr ⁶⁺								0.05	0.05
Cu	100	100	200	100		200	500	40	250
Hg	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	1	0.5	1
Ni	100	100	200	100		200	500	50	250
Pb	200	50	75	100		100	500	50	250
Sb	5	1	5	5		5	20		
Se	5	1	5	5					
Sn	10	50	30	25		30	80		
Tl	3	1	2	2		0.5	1		
Zn	400	400	400	500		400	1000	150	500

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung des Umweltverhaltens von Baustoffen (SIA D 0146, [4]), ist davon auszugehen, dass auch beim Nichtvorhandensein von ökologischen Richtlinien die ökologischen Eigenschaften wie z.B. die Schwermetallgehalte oder die Gehalte an organischen Stoffen offengelegt werden müssen. Dies einerseits, um ein mögliches Gefährdungspotential zu erkennen und andererseits einen Vergleich mit bestehenden Produkten mit z.B. ähnlichen technischen Eigenschaften zu ermöglichen. Nachfolgend

werden verschiedene Produkte vorgestellt und aufgezeigt, welche ökologischen und technischen Eigenschaften geprüft wurden, um deren Eignung als Betonzusatzstoff oder Sand beurteilen zu können.

3. Probenmaterial

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden Produkte der folgenden Verfahren auf ihren Einfluss auf die betontechnologische Eignung hin untersucht: ABB Deglor und ABB AshArc, VS Prozess der Küpat AG und CTU Fluapur.

Der Deglor-Prozess dient der Verglasung (T ca. $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) der Ca-reichen und Schwermetallbelasteten Flugasche, verglichen mit anderen Prozessen ist er relativ oxidierend. Beim AshArc-Verfahren wird die Feinfraktion ($\varnothing < 2\text{ mm}$) der Rostasche eingeschmolzen (ca. $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Durch die Verwendung einer Graphit-Elektrode resultieren reduzierende Verhältnisse. Eine detaillierte Beschreibung von Produkten der ABB-Verfahren findet man in [5].

Der VS Prozess stellt eine Erweiterung einer konventionellen Müllverbrennungsanlage mit einem Drehrohr dar, wodurch ein vollständigerer Ausbrand sowie eine weitergehende Aufschmelzung und Evaporation von flüchtigen Elementen ohne Einsatz zusätzlicher Energie erreicht wird (T ca. $1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bezüglich Homogenität erreichen die Produkte durch die niedrigeren Temperaturen und kürzeren Verweilzeiten nicht die Qualität höher temperierter Verfahren, sie sind eher vergleichbar mit konventioneller Rostasche [6], [7].

Das von der CT Umwelttechnik AG entwickelte CT-Fluapur Verfahren dient der Behandlung von Filterasche unterhalb der Schmelztemperatur (T ca. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), bei der bereits Dioxine sowie Furane zerstört werden. Durch eine geeignete HCl-haltige Ofenatmosphäre können die Schwermetalle weitgehend abgetrennt werden [8].

4. Betontechnologische Tests

Mittels einfacher Untersuchungen galt es die bautechnische Qualität der potentiellen Betonzusatzstoffe oder Sande an jeweils einer Stichprobe der Produkte zu bestimmen und die Vor- und Nachteile anzugeben. Hierzu wurden folgende Untersuchungen angewandt:

1. Visuelle und händische Kontrolle zur Beurteilung der Homogenität, von Verunreinigungen und der Härte
2. Bestimmung des Erstarrungsbeginns (EN 196-3) und der Raumbeständigkeit (EN 196-3)
3. Beurteilung der Mahlbarkeit und Bestimmung der Dichte sowie der spezifischen Oberfläche (EN 196-6)
4. Bestimmung der Puzzolanität (Keil-Index), d.h. dem Einfluss auf die Festigkeit
5. Bestimmung der rheologischen Eigenschaften, d.h. dem Einfluss auf die Verarbeitbarkeit von Beton.

Bei den Punkten 3 – 5 wurden unterschiedliche Anteile an Zement im Zementleim oder Mörtel gegen die zu untersuchenden Produkte ausgetauscht. Nachfolgend werden einzelne Ergebnisse vorgestellt. Weiteres ist in [9], [10], [11] enthalten. Es ist zu beachten, dass die Proben zumeist in Prozessen im Labormassstab, bei denen noch erhebliches Optimierungspotential besteht, hergestellt wurden.

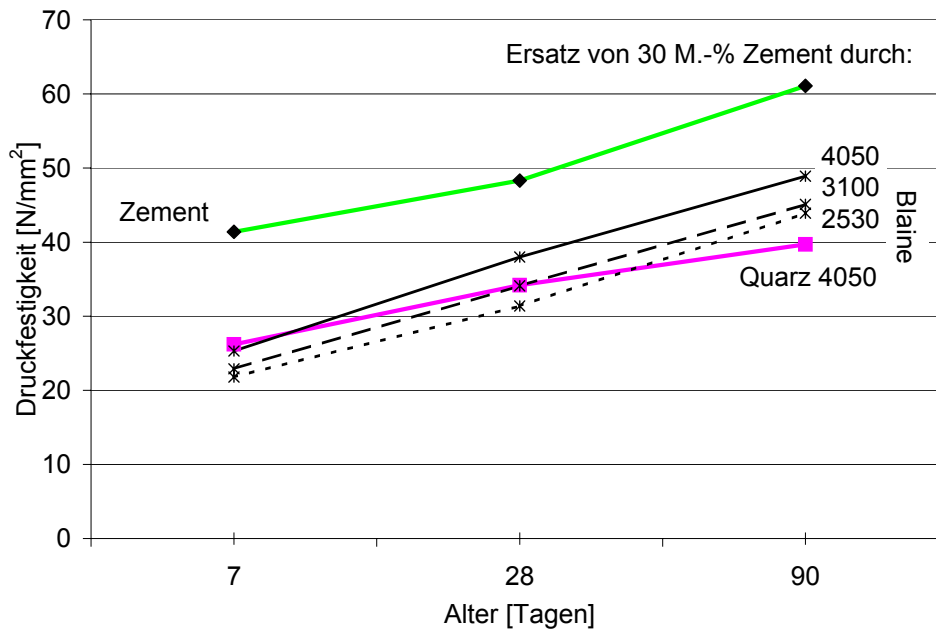


Bild 1: Entwicklung der Druckfestigkeit von Mischungen aus 70 % Zement und 30 % thermisch aufbereiteter MVA-Schlacken mit drei Feinheiten im Vergleich zu Zement-Quarz-Mischung und nur Zement, ermittelt an Mörtelprismen gemäss EN 196

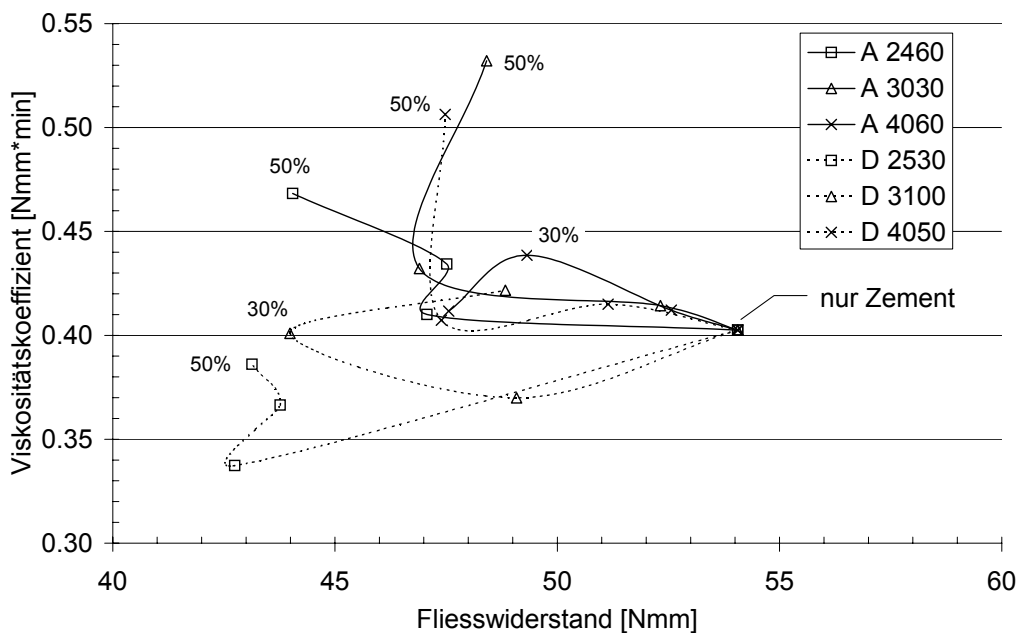


Bild 2: Einfluss zweier Arten von Schlacken (A, D) mit jeweils drei Feinheiten (verschiedene Blaine-Werte) und -menge (0, 10, 30, 50 M.-%) auf rheologische Kenngrössen; die Linien verbinden die Mischungen nur mit Zement sowie in aufsteigender Reihenfolge mit bis zu 50 M.-% Schlackeneinsatz

Die Homogenität der Produkte aus den verschiedenen Prozessen war sehr verschieden. Dies reichte von vollständig glasartigen Produkten bis hin zu Produkten, bei denen metallische und nichtmetallische Fragmente identifiziert werden konnten. Ähnlich heterogen war die Mahlbarkeit, d.h. von sehr viel weicher als Zementklinker bis zu sehr viel grösseren Härten. In der Regel resultierten keine wesentlichen Einflüsse auf den Erstarrungsbeginn oder die Raumbeständigkeit. Dagegen zeigten die untersuchten Produkte bei Normmörteln (EN 196-1), bei denen 30 M.-% des Zements durch die entsprechenden Menge eines Produkts ersetzt wurde, einen zu Quarzmehl (in der gleichen Dosierung, d.h. 30 M.-% Zementersatz) ähnlichen bis zu einem geringfügig höheren Festigkeitsbeitrag (Bild 1). Folglich sind die Produkte eher als inert denn als puzzolan zu bezeichnen.

Es wurden Mörtel rheologisch untersucht, bei den 0, 10, 30 oder 50 M.-% des Zementes durch die entsprechenden Produkte ersetzt wurden. In Bild 2 sind die für Bingham'sche Flüssigkeiten beschreibenden rheologischen Kenngrössen Viskositätskoeffizient und Fließwiderstand dargestellt. Bei den hier dargestellten Produkten A und D, jeweils in drei Mahlfeinheiten, ergaben sich Verbesserungen (weichere Konsistenzen, geringere Fließwiderstände) und ein uneinheitlicher Einfluss auf die Viskositätskoeffizienten, die als Mass für die Zähigkeit oder Entmischungsneigung betrachtet werden können. Andere Produkte verhielten sich teilweise konträr.

5. Vergleichende Untersuchung an Mörtelproben mit und ohne Rückstand

Die ökologischen Auswirkungen des Einsatzes solcher Produkte können beispielsweise durch die veränderten Gehalte von z. B. Schwermetallen im Baustoff (Freisetzungspotential) und der effektiven Freisetzung (Auslaugverhalten) charakterisiert werden. Dies wird am Beispiel einer Mörtelprobe, bei der 30 Massen-% des Zements durch Deglor-Glas (4050 cm²/g Blaine) ersetzt worden war, nachfolgend erläutert (Mörtel DegZ). Als Vergleich diente eine Probe bei der 30 % des Zements durch Quarzmehl (4050 cm²/g Blaine) ersetzt worden war (Mörtel QzZ). Beide Proben wurden aus Prismen gewonnen, die zuvor für die Bestimmung der Druckfestigkeit nach 90 Tagen (gemäss EN 196-1) verwendet wurden. Die Mörtel wurden gemahlen, die Korngrösse 125-250 µm abgesiebt und bei den Auslaugungsexperimenten eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Härten und die Korngrössen fand durch diese Aufbereitung eine Anreicherung des Zementsteins gegenüber dem Zuschlag statt.

Die Gesamtzusammensetzung dieser Fraktion wurde mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz (WD-XFA) ermittelt (Tabelle 3). Die Produkte bestehen typischerweise

zu über 80 M.-% aus Al_2O_3 , CaO und SiO_2 . Die Schwermetallgehalte liegen über und seltener unter den Richtwerten für Zementklinker (Tabelle 2). Die Gehalte werden von den in der MVA zu verbrennenden Stoffen und der Art der, zumeist nachgeschalteten, thermischen Behandlungsverfahren bestimmt. Die Schwermetallgehalte im Zementklinker werden durch die verwendeten Roh- und Brennstoffe bestimmt und variieren demzufolge auch in gewissen Grenzen. Typischerweise erfüllen die Hochtemperatur-Produkte aufgrund ihrer Feststoff-Gehalte an Kupfer und Zink nicht die Anforderungen an Inertstoffe nach der Schweizerischen TVA (Technische Verordnung über Abfälle), während die Anforderungen an die Eluate gemäss TVA meist problemlos erfüllt werden. Der Einsatz der Produkte (Reststoffglas) im Mörtel führt im vorliegenden Fall zu geringfügigen höheren Kupfergehalten, während bei Zink signifikant höhere Konzentrationen resultieren.

*Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von Deglor Glas (nach Angaben ABB) und den Proben Zem und DegZ (Siehe Text). * : Konzentrationsbereiche in einer früheren Studie [5]. M.-%: Gewichtsprozent, LOI: Glühverlust bei 1050 °C (negative Werte bezeichnen Massenzunahmen), n. a.: nicht analysiert*

M.-%	Deglor Glas	Zem	DegZ
LOI	-0.1 *	9.35	9.90
Al₂O₃	13.80	3.10	5.55
CaO	30.20	23.69	28.92
Cl	0.6 - 2.7 *	n. a.	n. a.
Fe₂O₃ tot	0.83	1.40	1.51
K₂O	0.08	0.53	0.47
MgO	2.63	0.96	1.38
MnO	0.07	0.03	0.05
Na₂O	6.03	0.13	0.88
P₂O₅	n. a.	0.05	0.19
SiO₂	43.60	59.63	49.86
TiO₂	0.71	0.17	0.28
SUMME	97.95	99.03	98.98
ppm			
Ba *	300 - 2200 *	138	187
Cd *	0.2 - 1.1 *	n. a.	n. a.
Cr	1000	126	222
Cu *	30 - 400 *	54	63
Mo	300	n. a.	n. a.
Pb	186	18	38
Sr	250 - 600 *	373	428
V	20 - 80 *	29	29
Zn	4820	123	857

Beim Hochtemperaturprozess werden die flüchtigen Elemente wie Pb und Cd abgereichert. Im Mörtel mit Deglor-Glas wird dadurch der Pb Gehalt von 18 ppm nur noch auf etwa das Doppelte (38 ppm) erhöht. Die vorgestellten glasigen Produkte repräsentieren meist leicht reduzierende Verhältnisse. Es können kleinste Einschlüsse von Metallen und Sulfiden beobachtet werden, Eisen ist typischerweise als Fe^{2+} ins Glas eingebunden. Wegen den reduzierenden Bedingungen erscheint es wenig wahrscheinlich, dass auch bei einem erhöhten

Eintrag von Chrom durch die glasigen Produkte die Gehalte an Cr^{6+} , d.h. dem toxischen und wasserlöslicheren Chrom, signifikant erhöht werden. Durch den Einsatz von Deglor-Glas wird in der Feinfraktion des Mörtels der Na_2O -Gehalt siebenfach erhöht. Im Weiteren können besonders die in verglasten Filterstäuben erhöhten Chloridgehalte (es wurden bis 2.7 M.-% gemessen, [5]) eine Gefahr für die Bewehrung in Stahlbeton darstellen.

Im Rahmen einer älteren Studie wurden ökologische Kriterien zu Beurteilung der Schadstofffreisetzung von Baustoffen aus Verbrennungsrückständen bereits aufgrund von niederländischen Auslaugtests diskutiert [12]. Als Primärbaustoffe wird im folgenden der erstmalige Einsatz eines Baustoffs der glasige Produkte enthält verstanden, als Sekundärbaustoff die Wiederverwertung eines solchen Primärbaustoffs z. B. als Betongranulat. Das *Schadstofffreisetzungspotential* kann über die chemische Zusammensetzung grob oder durch Elution von feinkörnigen Proben (Verfügbarkeitstest) genauer abgeschätzt werden. *Effektive Schadstofffreisetzungen* von Primär- und Sekundärbaustoffen werden durch verschiedene Formen von Auslaugtests an monolithischem oder gebrochenem Material bestimmt. Europäisch normierte Auslaugtests für Mörtel oder Betone bestehen noch nicht, da die Reproduzierbarkeit noch ungenügend ist ([13], [14]). Normierte Tests haben den Vorteil, dass sie eher den Vergleich von in verschiedenen Labors charakterisierten Stoffen ermöglichen, jedoch erlauben die zumeist statischen Tests kaum Rückschlüsse auf die die Auslaugung beeinflussenden Prozesse.

In der vorliegenden Studie wurde das Auslaugverhalten der beiden Proben in Durchflusssäulenexperimenten bei Raumtemperatur vergleichend untersucht. Jeweils rund 9 g der Fraktion 125-250 μm wurden in Plexiglas-Säulen durch 10^{-4} M HCl ($\text{pH} = 4$) im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO_2 ausgelaugt. Initial wurde mit einem Fluss von 0.9 ml / h gearbeitet, gegen Ende des Experiments wurde dieser zur Abschätzung der Pufferkapazität auf 1.8 ml / h verdoppelt, was eine Durchflusszeit von 2 bis 2.5 h ergibt. pH, Leitfähigkeit und Zusammensetzung der Eluate wurden während der dreimonatigen Versuchsdauer regelmässig bestimmt.

In der Anfangsphase werden pH Werte im Bereich von 12 - 12.4 gemessen, der danach parallel zu den Ca Konzentrationen abnimmt (Bild 3 und 4). Dies ist unter den typischen pH-Werten für Porenwässer von zementgebundenen Werkstoffen ($\text{pH} = 12.5$ bei Portlandit-Sättigung). Nach Durchsatz von rund 2.5 l Eluent liegt der pH beim Eluat des Mörtels DegZ knapp über, beim Eluat des Mörtels QzZ knapp unter 11. Die Siliziumkonzentrationen sind Anfangs tief und steigen spiegelbildlich zu den sinkenden Calciumkonzentrationen. Dies deutet darauf hin, dass die Auflösung von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) den initialen pH wie auch die Si-Konzentrationen bestimmt. In diesem pH Bereich wird die Siliziumkonzentration durch die Löslichkeit der CSH (Calcium-Silikat-Hydrat) Phasen limitiert und nimmt mit abnehmender Ca Konzentration (fallendem pH) zu [15], [16]. Die röntgenographische Untersuchung des ausgelaugten Probenmaterials bestätigt, dass Portlandit vollständig

weggelöst wurde. Im Eluat des Mörtels DegZ sind, im Vergleich zum Eluat von QzZ, die Kalziumkonzentrationen leicht höher und die Siliziumkonzentrationen ähnlich. Die um rund zwei Größenordnungen höheren Natrium- und die um einen Faktor 2 bis 3 höheren Aluminiumkonzentrationen in den Eluaten vom Mörtel DegZ weisen auf eine intensive Reaktion zwischen dem Deglor-Glas und dem Zementsteinporenwasser hin. Es ist bekannt, dass die Korrosion von Silikatgläsern bei $\text{pH} > 9$ intensiv ist; im vorliegenden Fall wird Na offensichtlich nicht in Sekundärphasen eingebunden sondern wird freigesetzt. Je nach Art der Verwertung der glasigen Produkte (z. B. als Kies- oder Zementersatz in Beton) sollte die Möglichkeit von Alkali-Aggregat-Reaktionen beachtet werden.

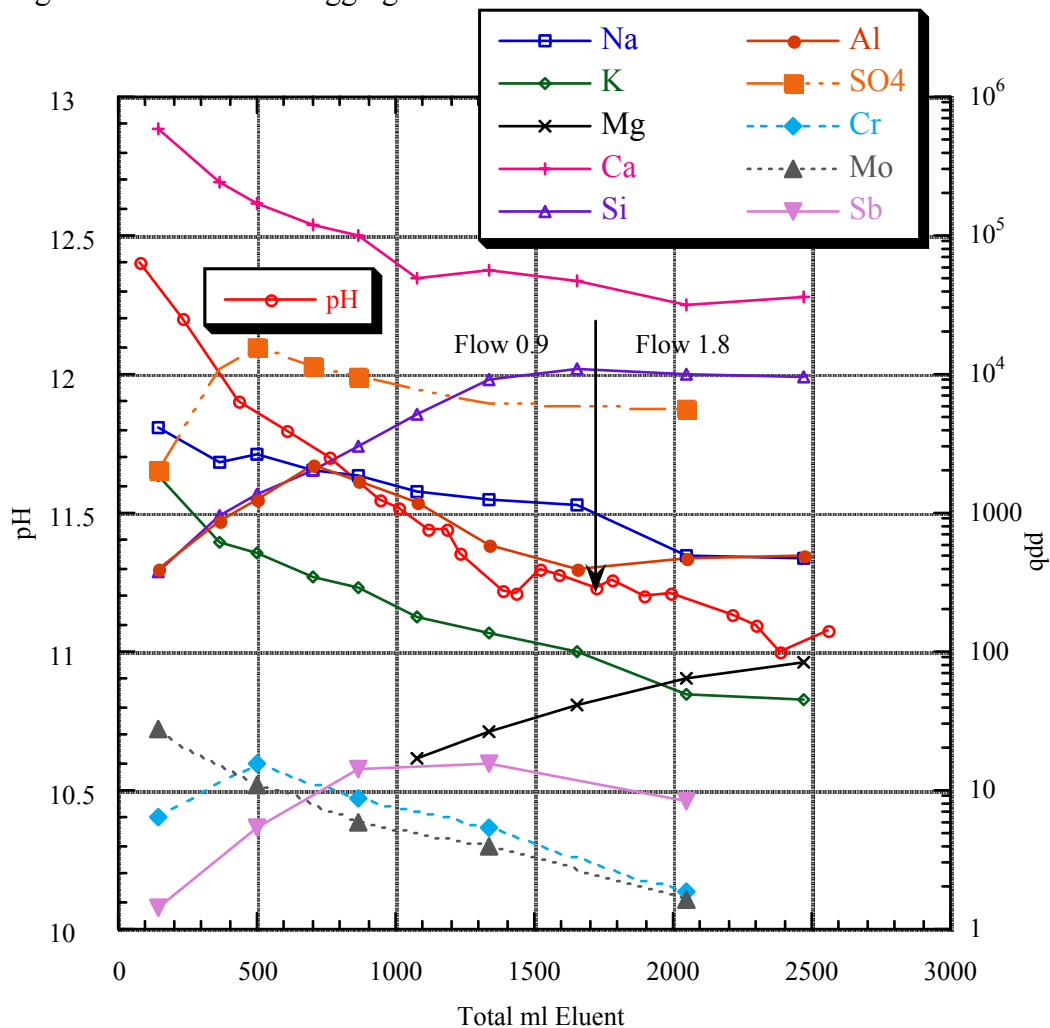


Bild 3: Entwicklung von pH und Eluatzusammensetzung der Säule mit Mörtel DegZ .

Nach der initialen Pufferung durch Portlandit dürfte der pH-Wert gegen Ende der Experimente zunehmend durch die Auflösung von CSH Phasen gepuffert sein. Die Kinetik respektive die Oberfläche der reagierenden Phase reicht offensichtlich aus, um selbst bei einer Verdoppelung des Durchflusses den pH-Wert konstant zu halten. Die Silizium-, Aluminium- und Sulfat-Konzentrationen bleiben nach der Erhöhung des Durchflusses relativ konstant; die

Kalzium-, Natrium- und Kalium-Konzentrationen nehmen im Eluat des Mörtels DegZ ab, während sie im Eluat des Mörtels QzZ praktisch unverändert bleiben. Die Berechnung der Sättigung bezüglich Kalzit ist nur beschränkt möglich, da die geringe Karbonat-Alkalinität ähnlich gross ist wie die Genauigkeit der pH Messung.

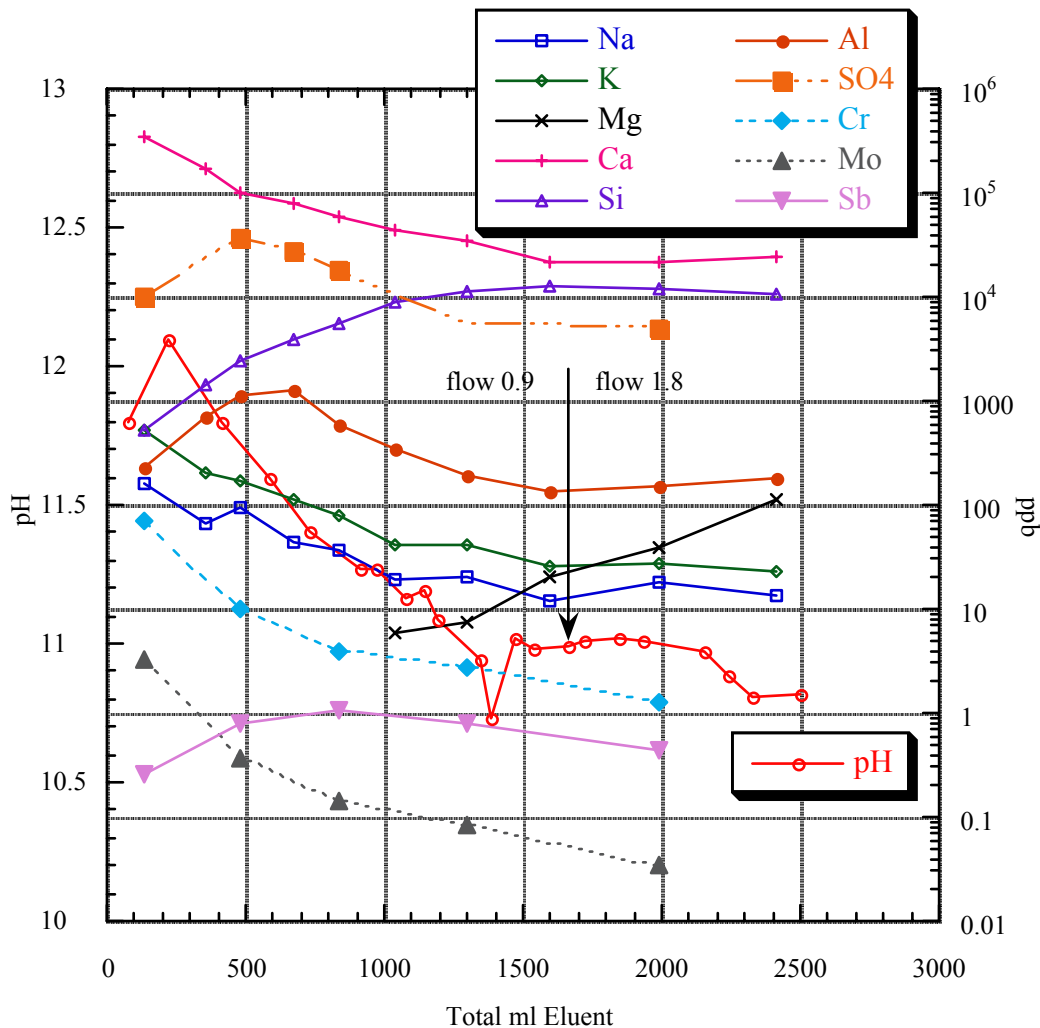


Bild 4: Entwicklung von pH und Eluatzusammensetzung der Säule mit Mörtel QzZ

Mittels Röntgendiffraktion (XRD) wurden in den nicht gelaugten Proben die kristallinen Phasen Portlandit und Quarz sowie schwache Reflexe im Bereich von $30^\circ 2\theta$ beobachtet, die auf eine CSH Phase hinweisen [17]. Es wurde kein Kalzit nachgewiesen der auf eine Karbonatisierung während der Aufbereitung des Probenmaterials hingewiesen hätte. Die beiden Mörtel lassen sich mittels XRD nicht unterscheiden.

Die Analyse des ausgelaugten Probenmaterials nach Abschluss der Experimente zeigte neben Quarz neu gebildeten Kalzit, Portlandit konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Eine nadelige CSH Phase konnte mittels REM im Ausgangsbereich der Säule beobachtet werden. Die ersten mm des Eingangsbereichs beider Säulen zeigten gegen Ende der Experimente zunehmend eine rostige Verfärbung. Es ist anzunehmen, dass im fortgeschrittenen Stadium

der Auslaugung eine Fe-haltige Phase (z. B. hydratisierter Ferrit) aufgelöst und Eisenhydroxid ausgefällt wird.

Die Konzentrationen der Schwermetalle in den Lösungen sind meist auf einem tiefen Niveau. Beim Vergleich der Eluate der beiden Mörtel wurden keine signifikanten Unterschiede in den Konzentrationen der Metalle Co (< 1.3 ppb), Ni (< 4.9 ppb), Cu (< 7.1 ppb), Zn (< 5.6 ppb), Cd (< 0.08 ppb), Sn (< 0.6) und Pb (< 2.3) gefunden. Es ist bekannt, dass z. B. Zn in CSH Phasen eingebaut werden kann und dadurch wenig mobil ist [18]. Cu-Konzentrationen sind unter basischen Bedingungen wegen der starken Neigung zu Adsorption tief. Die Verwertung des Deglor-Glases im Mörtel bewirkt ein Ansteigen der Mo- und Sb-Konzentrationen um rund eine Grössenordnung und niedrigere initiale Cr-Konzentrationen (Bild 3 und 4), obwohl dieser Mörtel rund doppelt so viel Cr wie die Vergleichsprobe enthält. In einer früheren Studie mit ähnlichen Produkten [19] wurde die je nach Dosierung und Testmethode abnehmende Verfügbarkeit von Cr der reduzierenden Wirkung des glasigen Produktes zugeschrieben: D.h., das wasserlösliche und toxische Cr^{6+} wird zu relativ unlöslichem und untoxischen Cr^{3+} reduziert.

6. Schlussfolgerungen

Aufgrund der Ergebnisse der betontechnologischen Untersuchungen könnten manche der untersuchten Produkte in geringen Mengen als Inertstoff in Beton eingesetzt werden. Die Schwermetallgehalte der Produkte sind teilweise höher als die von heute eingesetzten, vergleichbaren Produkten. Für zementgebundene Werkstoffe schädliche oder unerwünschte Elemente wie Chloride oder Alkalien wurden teilweise noch tolerierbare Mengen gefunden.

Die Auslaugversuche zeigen die grosse Pufferkapazität des Materials gegen leicht saure Lösungen. Die vorliegenden Experimente stellen ein sehr intensives Auslaungsregime dar, es sind deshalb selbst bei relativ hohen Flussraten kaum saure Eluate zu erwarten. Bei ökologischen Beurteilungen sollte deshalb das Augenmerk auf Schwermetalle mit hoher Mobilität im basischen Bereich gerichtet werden. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden erhöhte Freisetzungen von Sb und Mo beobachtet, bei zahlreichen anderen Elementen führten erhöhte Festkörpergehalte jedoch nicht zu erhöhten Eluatkonzentrationen. Auf der anderen Seite kann der Einsatz eines glasigen Produktes durch dessen reduzierende Wirkung auch positive Auswirkungen haben.

Insgesamt zeigten die Untersuchungen, dass die betrachteten Produkte grundsätzlich geeignet sein können, jedoch noch nicht immer alle relevanten Informationen vorliegen. Sobald diese inklusive der Kosten für die Aufbereitung der Produkte vorliegen, können potentielle Einsatzgebiete definiert werden. Anschliessend wäre zu prüfen, ob beispielsweise eine europäische, technische Zulassung zweckmässig wäre. Zudem müssen alle vorgängig geschilderten Ergebnisse durch weitere Untersuchungen an Produkten aus einer laufenden Produktion überprüft und, vor allem im betontechnologischen Bereich, durch zusätzliche Untersuchungen ergänzt werden. Wie die vorliegende Arbeit bestätigt, dürfen sich ökologische Kriterien nicht allein auf die Gehalte im Festkörper stützen. Auf der anderen

Seite ist die Übertragung von im Labor gewonnenen Auslaug-Daten auf natürliche Verhältnisse aufgrund von z. B. unterschiedlichen pH's und Redox-Bedingungen mit grossen Unsicherheiten verbunden. In einer älteren Studie (siehe Kapitel 5) zeigte es sich, dass selbst die Reproduzierbarkeit von normierten Auslaugtests ungenügend ist: Es scheint aus diesem Grund notwendig, das Verständnis der Reaktionen zwischen Baustoff und Sekundärstoffen weiter zu vertiefen.

Zudem sind die hier vorgestellten Untersuchungen möglichst früh an Proben aus neuen Verfahren durchzuführen, um Hinweise auf z.B. den Bedarf für verfahrenstechnische Optimierungen zu erhalten. Vor allem der Gesetzgeber und eher untergeordnet die Normen erlassenden Verbände sind ebenfalls gefordert, um mittels geeigneter Randbedingungen Produkte aus neuen Verfahren nicht vom Markt auszuschliessen.

Literaturverzeichnis

- [1] Hellweg, S., Mössner, K., Hungerbühler, K.: Life cycle assessment of thermal waste processes. In Barrage, A. and Edelmann, X. (eds.): R'99 Conference Proceedings. (1999), Geneva.
- [2] BUWAL: Die Entsorgung brennbarer Abfälle in der Schweiz, (2000), Abteilung Abfall
- [3] Jacobs, F. and J. Timper: Anforderungen an Beton und dessen mineralische Bestandteile. (1999), TFB-Report, U 973125
- [4] SIA, Umweltaspekte von Beton, SIA Zürich, (1998)
- [5] Traber, D., et al.: Phase chemistry study of products from the vitrification processes AshArc and Deglor. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 72(3) (1999) p. 91-98.
- [6] Traber, D., Mäder, U. and Eggenberger, U.: Petrology, geochemistry and leaching behaviour of a high temperature municipal solid waste incinerator residue. *Mineralogical Magazine* vol. 62A (1998) p. 1533-1534.
- [7] Traber, D., Mäder, U. Eggenberger, U.: Petrology and Geochemistry of a high temperature MSWI residue. In Barrage, A. and Edelmann, X. (eds.): R'99 Conference Proceedings. (1999), Geneva.
- [8] Jakob, A. and Moergeli, R.: Removal of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash: the CT-Fluapur process. In Barrage, A. and Edelmann, X. (eds.): R'99 Conference Proceedings. (1999), Geneva.
- [9] Jacobs, F.: Untersuchungen von Schlacken aus dem Küpat-Verfahren. TFB-Report, U 973125, (1998)
- [10] Jacobs, F.: Untersuchungen von Schlacken aus dem ABB-Verfahren. TFB-Report, U 973125, (1999)
- [11] Jacobs, F.: Untersuchung von Filteraschen aus dem CTU Verfahren. TFB-Report, U 973125 (1999)

-
- [12] Wäger, P.: Ökologische Kriterien zur Beurteilung von Baustoffen aus Verbrennungsrückständen. Bericht EMPA St. Gallen (1996)
 - [13] de Groot, G.J., et al.: Development of a leaching method for the determination of the environmental quality of concrete. European Commission, BCR information EUR, 17869 EN (1997)
 - [14] CEN: A study of the characteristic leaching behavior of hardened concrete for use in the natural environment. Draft CEN Report CEN / TC 104 N 233, April 1999, Europäisches Komitee für Normung (CEN), Brüssel, Belgien.
 - [15] Lichtner, P.C. and J. Eikenberg, J.: Propagation of a Hyperalkaline Plume into the Geological Barrier Surrounding a Radioactive Waste Repository, NAGRA (1994)
 - [16] Savage, D., et al.: Modelling of cement-groundwater interactions. Mineralogical Magazine Vol. 62A (1998) p. 1322-1323.
 - [17] Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. Academic Press, London (1990)
 - [18] Cocke, D. L., et al.: Aqueous and surface chemistry of calcium-metal hydroxides in high pH environments. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 432 (1997) p. 63-68.
 - [19] Engweiler, J.: Ökologische Beurteilung von Baustoffen: HSR-Schlackegranulat und Mörtel mit Zusatz von HSR-Zementzumahlstoff. Von Roll Umwelttechnik AG (1997)